

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-144627

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

|                           |       |                |         |
|---------------------------|-------|----------------|---------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | F I            | C       |
| H 0 1 L 21/285            | 3 0 1 | H 0 1 L 21/285 | 3 0 1 R |
| C 2 3 C 16/34             |       | C 2 3 C 16/34  |         |
| 16/46                     |       | 16/46          |         |
| 28/02                     |       | 28/02          |         |

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

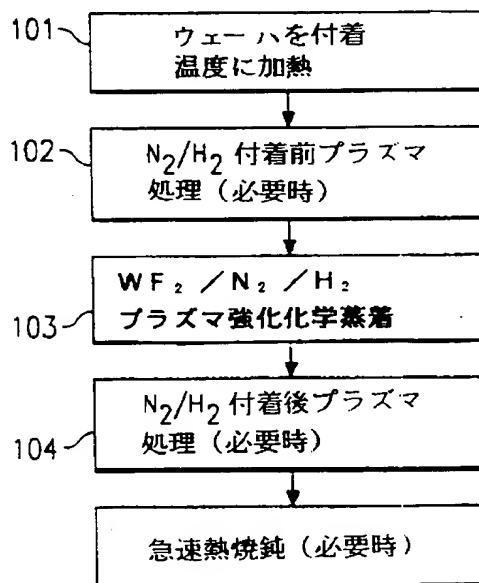
|              |                  |          |   |
|--------------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平9-301177      | (71) 出願人 | 590000879<br>テキサス インスツルメンツ インコーポ<br>レイテッド<br>アメリカ合衆国テキサス州ダラス, ノース<br>セントラルエクスプレスウェイ 13500 |
| (22) 出願日     | 平成9年(1997)10月31日 | (72) 発明者 | ジオン - ピン ル<br>アメリカ合衆国テキサス州ダラス, フォレ<br>スト レーン 9744, ナンバー 1310                              |
| (31) 優先権主張番号 | 0 2 8 7 9 3      | (74) 代理人 | 弁理士 浅村 皓 (外2名)  |
| (32) 優先日     | 1996年10月31日      |          |   |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (U S)         |          |   |

(54) 【発明の名称】 導電性拡散障壁層の付着法

(57) 【要約】

【課題】 純粋で安定性のある、 $WN_x$ 、 $WSi_xN_y$ 、及び $WB_xN_y$ 、並びに $WSi_{x1}B_{x2}N_y$ の絶縁保護性薄膜の比較的低い温度での製法を提供する。

【解決手段】 プラズマ強化化学蒸着法で、純粋で安定性のある、 $WN_x$ 、 $WSi_xN_y$ 、と $WB_xN_y$ 、 $WSi_{x1}B_{x2}N_y$ の絶縁保護性薄膜を付着させて膜を製造する、 $NH_3$ を用いない方法であり、窒素源としてアンモニウム塩前駆物質を使用しない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステンと窒素を含む導電性拡散障壁層を製造するための付着法において、(a)半導体デバイスのウェーハを付着温度に加熱する工程と、(b)タングステンと窒素を含む導電性拡散障壁層を、タングステン源成分と、アンモニウム塩前駆物質でない窒素源成分との組合せを含む源泉ガス混合物から上記ウェーハ上に付着させる工程とを含む付着法であって、これにより上記拡散障壁層は下部構造体を保護し、上層のメタライゼーションの接着を容易にする付着法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は集積回路構造体及び方法、更に詳しくは、障壁層及びその製造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】タングステンベース窒化物膜(W、N、並びにWN、WSi、N、及びWB、N、を含む関連化合物)は、最新のメタライゼーションを適用する上で、特に銅メタライゼーションと共に使用する上で拡散障壁性が優れていると報告されている。例えば、障壁層として窒化タングステン薄膜の使用は、ミン(Min)等の米国特許第5,487,923号明細書に開示されている。この文献は言及することにより本明細書に組み入れる。典型的には、これらの障壁膜は窒素雰囲気中でW、WSi、WB、ターゲットの反応性スパッターにより物理蒸着法(PVD)を用いて付着する。しかし、スパッター法の方向性により、付着膜の段部被覆性(step coverage, ステップカバレッジ)は、高アスペクト比のコンタクト、バイアス(vias)及びトレンチには極めて劣る。更に、この方法は欠点として膜の化学量論を変更することが困難である。

【0003】段部被覆性を改善したタングステンベース障壁膜の別の既知方法には化学蒸着法(CVD)があり、全ての既知無機CVD法はWF<sub>6</sub>とNH<sub>3</sub>の両方を含む混合物を使用する。本発明者は、WF<sub>6</sub>とNH<sub>3</sub>との反応は(アンモニウム塩NH<sub>4</sub>Fの生成にもとずき)粒子を生成するという深刻な問題があることを見出した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、純粋で安定性のある、WN、WSi、N、及びWB、N、並びにWSi<sub>x</sub>B<sub>x</sub>N<sub>y</sub>の絶縁保護性(conformal)薄膜を比較的低い温度で製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題は窒素源として好ましくはN<sub>2</sub>を用い、アンモニウム塩前駆物を使用しないプラズマで強化CVD法を用いて上記の膜を付着させることにより達成できる。これらの膜は拡散障壁層として作用する能力があり、これらの拡散障壁層はメタラ

イゼーション法、DRAMワード・ライン、電極・ゲートの用途を含む、集積回路製造上の多くの用途で有用である。

【0006】本方法と得られた構造体の長所としては、スパッター法よりも段部被覆性が良いこと；障壁膜の化学組成を制御する上で柔軟性があること；粒子の生成が最小になること；実施が容易なこと(事実、本方法は市販のCVD反応器で実施できる)；銅又はその他の寿命短縮剤を含むメタライゼーション下で拡散障壁性と安定性が良いこと；酸化物層と金属層(例えば銅)との両方への接着性が良いことであり；しかもペルフルオロ担体種(例えばWF<sub>6</sub>)からの金属付着の際、珪素又は酸化珪素の表面をエッチングから保護する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明を本発明の重要な代表的実施態様を示す添付図を参照して説明する。添付図は言及することにより本明細書に組み入れる。

【0008】本発明の数多くの革新的な特徴を特に現在の好ましい実施態様にに基づき説明するが、これらの実施態様は本明細書の革新的な特徴の多くの有用な用途の幾つかの実施例を示すに過ぎない。一般に、本発明の明細書の開示は請求項に記載の各種発明のいずれの範囲を必ずしも限定するものでなく、更に、幾つかの開示は本発明の幾つかの特徴についてのもので、その他の特徴についてのものではない。

【0009】一般に、タングステンと窒素を含む薄膜の付着の際の粒子生成は、アンモニウム塩前駆物質ではない窒素源を用いることで低減できる。

【0010】NH<sub>3</sub>、使用に関連した粒子生成の問題を解消するため、窒化物障壁膜のN源としてN<sub>2</sub>ガスを用いることが好ましく、WF<sub>6</sub>前駆物質からの副生物であるFを捕集するためH<sub>2</sub>が用いられる。しかし、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>は化学的に不活性であるため、反応温度を下げてメタライゼーションを適用するとき、例えばバイアスレベルで本方法を利用できるようにするためプラズマ強化を行うことが好ましい。付着温度が低いと、本方法は低誘電率有機ベース誘電材料と組合せて使用できる。

【0011】WN<sub>x</sub>膜製造の代表的工程図の略図を図1に示す。この方法は給電電極があるプラズマ強化化学蒸着(PECVD)反応器内で実施するのが好ましい。

【0012】まず、ウェーハを典型的温度が250°~400°Cの範囲の予熱試料ホルダー上に移す。ホルダーはウェーハを付着温度に加熱する(工程101)。次いで、必要あればプラズマ処理工程(工程102)を行うことができ、膜/基板の界面の化学組成を追加制御する。この随意工程(工程102)では典型的プラズマ電力:200~500W、典型的圧力範囲:0.1~5torr、典型的流量(N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の両方で):100~500sccmでN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>混合物を用いる。

【0013】次の工程(工程103)ではWN<sub>x</sub>薄膜の

付着をPECVDで行う。この付着工程の基本的化学反応は下記の化学式に基づく。

【0014】

【外1】 $WF_6 + H_2 + N_2 \rightarrow WN_x + HF$

【0015】この付着の典型的操作条件は次の通り：

WF<sub>6</sub> 流量：2～5 sccm

H<sub>2</sub> 流量：50～500 sccm

N<sub>2</sub> 流量：50～500 sccm

圧力：0.1～5 torr

電力：200～500 W

温度：250～400℃

【0016】付着工程（工程103）を目的の膜厚要件に基づき所定の期間実施した後、WF<sub>6</sub> 流れを停止する。プラズマ電力は必要あれば時間を延長して（0～120秒の範囲）印加し続け、一方N<sub>2</sub> とH<sub>2</sub> はそのまま流して（工程104）、表面窒素濃度を追加制御する。若し、熱収支上厳しくない所（例えばコンタクトレベル又はゲートの用途）で膜を用いるときは、必要ならば急速熱焼鈍（工程105）を行うことができる。この焼鈍工程（工程105）は抵抗率を低下させ、膜密度を上昇させて膜の性質を更に改善する。W/N原子比は、反応物質の流量比を変更して調整できる。

【0017】別の方法ではSiH<sub>4</sub> 又はB<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を反応混合物に添加してWSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 又はWB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> を製造できる。これらの3成分系化合物は非晶質であり、従って\*

\* 拡散障壁が改善される。従って、粒界での加速拡散の危険はない。これらの方法は次の反応式のように要約できる。

【0018】

【外2】 $WF_6 + H_2 + N_2 \rightarrow WN_x$

$WF_6 + H_2 + N_2 + SiH_4 \rightarrow WSi_xN_y$

$WF_6 + H_2 + N_2 + B_2H_6 \rightarrow WB_xN_y$

$WF_6 + H_2 + N_2 + SiH_4 + B_2H_6 \rightarrow WSi_{x1}B_{x2}N_y$

10 【0019】H<sub>2</sub> の流れはWF<sub>6</sub> の分解生成物として存在する弗素を反応室が除去する役目を果たす。

【0020】膜の組成は化学量論的である必要はないが、反応物質の相対流量を変更して調整できる。これはPVD法よりもPECVD法が優れているもう1つの長所である。SiH<sub>4</sub> とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を代替するため、他のSiとB源ガスもそれぞれ使用できる。

【0021】必要なら、4成分系膜（WSi<sub>x1</sub>B<sub>x2</sub>N<sub>y</sub>）の製造でも本発明は使用できる。

【0022】代表的実施例：WN<sub>x</sub> 付着

20 表1は本明細書に記載の本発明の代表的実施態様を用いた実際の試験結果を示すもので、これらの試験では、アプライド・マテリアルズ社のP-500型反応器を用いて6インチ（150cm）ウェーハを加工した。

【0023】

【表1】

|        |                               |
|--------|-------------------------------|
| 出発材料   | RECVD-TEOS-誘導SiO <sub>2</sub> |
| W源流量   | WF <sub>6</sub> : 5 sccm      |
| N源流量   | N <sub>2</sub> : 500 sccm     |
| 他の源泉流量 | H <sub>2</sub> : 500 sccm     |
| サセブタ温度 | 360℃                          |
| 全 圧    | 4000 mTorr                    |
| RF電力   | 400 W                         |
| 時 間    | 30秒                           |
| 膜 厚    | 50 nm                         |
| 組 成    | W <sub>2</sub> Nに近似           |
| 間 隔    | 350ミル                         |

【0024】表2は低RF電力下でかなりの減圧下での結果を示す。電極間隔も前記の実験よりも大きい点に注意されたい。本実施態様は表1に示す実施態様よりも段

40 部被覆性が改善されている。

【0025】

【表2】

|        |                               |
|--------|-------------------------------|
| 出発材料   | RECVD-TEOS-誘導SiO <sub>2</sub> |
| W源流量   | WF <sub>6</sub> : 3 sccm      |
| N源流量   | N <sub>2</sub> : 300 sccm     |
| 他の源泉流量 | H <sub>2</sub> : 450 sccm     |
| サセブタ温度 | 360℃                          |
| 全 圧    | 500 mTorr                     |
| RF電力   | 250 W                         |
| 時 間    | 90秒                           |
| 膜 厚    | 70nm                          |
| 組 成    | 通常 W <sub>2</sub> N           |
| 間 隔    | 800ミル                         |

【0026】当業者には明白であるが、これらの特定パラメータは変更可能で、例えば、温度を低下させると段部被覆性は改善されるが、残留弗素量は増加する傾向にある。従って、別の実施態様では、急速熱焼鈍を用いてこの残留沸点を除去する。

【0027】更に、圧力増加は電力増加と電極間隔の短縮を招くが、圧力増加は反応速度を加速させるが段部被覆性を低下させる。段部被覆性は電極間隔が長くなると改善される。

【0028】別の実施態様：NF<sub>3</sub>を用いる付着  
別の実施態様では、NF<sub>3</sub>を窒素源ガスとして使用する。この場合、反応は下記の反応式で示される。

【0029】

【外3】 $2\text{NF}_3 + 4\text{WF}_6 + 15\text{H}_2 \rightarrow 2\text{W}_2\text{N} + 30\text{HF}$

【0030】NF<sub>3</sub>は強力な酸化剤であり、NF<sub>3</sub>とH\*

＊は別々の分岐管を通して反応室に導入し、気相反応を防止するのが好ましい。しかし、NF<sub>3</sub>はアンモニウム塩前駆物質ではないので、粒子付着は僅かであると考えられる。

20 【0031】別の実施態様：残光源

別の実施態様ではウェーハのプラズマ放電露出は行わない。その代りに、遠隔マイクロ波放電を用いてアンモニア前駆物質でない反応性窒素源と、弗素捕集剤を生成させる。（好ましくは、これらはそれぞれ原子状窒素と原子状水素である）。

【0032】代表的実施態様：WSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>付着

表3はWSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>付着の代表的実施例である。好ましくは、シランを珪素源として用いる。SiH<sub>4</sub>の流量は2～10 sccmの範囲である。

30 【0033】

【表3】

|        |                               |
|--------|-------------------------------|
| 出発材料   | RECVD-TEOS-誘導SiO <sub>2</sub> |
| W源流量   | WF <sub>6</sub> : 5 sccm      |
| Si源流量  | SiH <sub>4</sub> : 2 sccm     |
| N源流量   | N <sub>2</sub> : 500 sccm     |
| 他の源泉流量 | H <sub>2</sub> : 500 sccm     |
| サセブタ温度 | 360℃                          |
| 全 圧    | 4000 mTorr                    |
| RF電力   | 400 W                         |

【0034】下記の表4はWSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>を用いた実際の試験結果を示す。この試験では抵抗率の大きいWSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>が形成されるが、この試験はW/Si比の有用範囲の設定に役立った。特に、この試験から珪素流量はタン

グステン源流量の2倍未満が好ましいことが判る。

【0035】

【表4】

|        |                               |
|--------|-------------------------------|
| 出発材料   | RECVD-TEOS-誘導SiO <sub>2</sub> |
| W源流量   | WF <sub>6</sub> : 5 sccm      |
| Si源流量  | SiH <sub>4</sub> : 50 sccm    |
| N源流量   | N <sub>2</sub> : 500 sccm     |
| 他の源泉流量 | H <sub>2</sub> : 500 sccm     |
| サセブタ温度 | 360℃                          |
| 全 圧    | 4000 mTorr                    |
| RF電力   | 400 W                         |

【0036】代表的実施態様：WB<sub>x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 付着  
もう1つの代表的実施態様では、珪素と硼素添加剤の両  
方を使用する。表5は本明細書に記載の本発明の方法で  
SiH<sub>4</sub> 2 sccm、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 2 sccmを用いた代表\*

\* 的实施例を示す。好ましくは、SiH<sub>4</sub> とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の両  
方とも流量は1~3 sccmの範囲にある。

【0037】

【表5】

|        |  |
|--------|--|
| 出発材料   | RECVD-TEOS-誘導SiO <sub>2</sub>          |
| W源流量   | WF <sub>6</sub> : 5 sccm               |
| Si源流量  | SiH <sub>4</sub> : 1 sccm              |
| B源流量   | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 1 sccm |
| N源流量   | N <sub>2</sub> : 500 sccm              |
| 他の源泉流量 | H <sub>2</sub> : 500 sccm              |
| 温 度    | 360℃                                   |
| 全 圧    | 4000 mTorr                             |
| RF電力   | 400 W                                  |

【0038】代表的実施態様：WB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 付着

※ ccmの範囲である。

表6は本発明の方法でB<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 2 sccmを用いる代表  
的实施例を示す。好ましくはB<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量は1~5 sccm

【0039】

【表6】

|        |  |
|--------|--|
| 出発材料   | RECVD-TEOS-誘導SiO <sub>2</sub>          |
| W源流量   | WF <sub>6</sub> : 5 sccm               |
| B源流量   | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 2 sccm |
| N源流量   | N <sub>2</sub> : 500 sccm              |
| 他の源泉流量 | H <sub>2</sub> : 500 sccm              |
| 温 度    | 360℃                                   |
| 全 圧    | 4000 mTorr                             |
| RF電力   | 400 W                                  |

【0040】代表的実施態様：付着後熱処理

図6は熱処理のシート抵抗効果を示す。1組の棒グラフ  
は300℃での付着後の焼鈍効果を示し、もう一組は3  
60℃での付着後の焼鈍効果を示す。この2組の棒グラフ  
は別々に標準化して、両方とも出発シート抵抗を1  
(任意単位)とする。実際には、一層高い付着温度の膜  
の出発シート抵抗は約45Ω/□であり、一層低い付着  
温度の膜の出発シート抵抗はこれよりも極めて高い。焼  
鈍は低温付着膜のシート抵抗を劇的に改善するが、高温  
付着膜のシート抵抗は僅か約20%しか改善しない。シ

ート抵抗を測定した高温付着膜の膜厚はSEMから40  
0Åと推定され、従ってバルク抵抗率は約220μΩ-  
cmと推定される。(これはTiNの製法の実社会の典  
型的な値よりもほんのわずかな劣る)。

【0041】特性上の結果

得られた膜は純度レベルが高い。図2は上記の本方法で  
付着させたWN<sub>x</sub>膜のX線光電子分光法(XPS)深さ  
方向断面データの要約である。このデータは化学組成は  
スパッター時間(深さに関連する)の関数であることを  
示している。膜全体では検知可能なO、C又はFの不純

物は観察されない。ラザフォード後方散乱分光分析は膜のW/N原子比が2:1であることを示している。W<sub>2</sub>N膜は高度に安定であり、膜シート抵抗の検知可能な変化はない。

【0042】本明細書に開示の方法を用いて付着させた膜は図3の顕微鏡写真に示すように段部被覆性が優れている。これはPVD法よりも優れた長所である。

【0043】本明細書に開示の本発明の方法で形成した膜は集積回路製造での用途が多い。1例として、図4はW<sub>2</sub>N膜を障壁として用いた銅メタライゼーション構造体の断面写真(透過型顕微鏡写真TEM)を示す。多層構造体の集積性は550°Cで60分間焼鈍したあとでもそのままである。Cu/W<sub>2</sub>Nの界面での検知し得る反応は観察されない。これらの結果から本発明の方法は極めて良好に行われていてメタライゼーション法で障壁層を形成することが判る。更に、本発明の方法を用いて形成したW<sub>2</sub>N膜はSiO<sub>2</sub>とPVDへの接着性が優れている。

【0044】開示される革新的実施態様は、タングステンと窒素を含む導電性拡散障壁層製造用付着法において、(a)半導体デバイスのウェーハを付着温度に加熱する工程と、(b)タングステンと窒素を含む導電性拡散障壁層を、タングステン源成分と、アンモニウム塩前駆物質でない窒素源との組合せを含む源泉ガス混合物から上記ウェーハ上に付着させる工程とから成り、これにより上記拡散障壁層は下部構造体を保護し、上層のメタライゼーションの接着を容易にする、付着法が提供される。

【0045】開示される他の革新的実施態様は、(a)集積回路構造体の半製品を準備する工程と、(b)プラズマ強化化学蒸着法でタングステン源成分と、アンモニウム塩前駆物質でない窒素源成分との組合せを含む源泉ガス混合物から上記構造体上に拡散障壁層を付着する工程と、(c)上記拡散障壁層上に金属層を形成する工程とを含み、これにより上記拡散障壁層は下部構造体を保護し、上層のメタライゼーションの接着を容易にする、メタライゼーション法が提供される。

【0046】開示される他の革新的実施態様は、(a)半導体材料のトランジスターを含む集積回路構造体の半製品を準備する工程と、(b)化学蒸着法でWF<sub>6</sub>、N<sub>2</sub>、弗素捕集剤を含む源泉ガス混合物から上記構造体上に拡散障壁層を付着させる工程と、(c)上記拡散障壁層上に金属層を形成する工程とから成り、これにより上記拡散障壁層は下部構造体を保護し、上層のメタライゼーションの接着を容易にする、メタライゼーション法が提供される。

#### 【0047】改変と変更

当業者が認識されるように、本明細書に記載の革新的概念は広範囲の用途にわたり改変と変更が可能であり、従って本発明の主題の範囲は本発明の特定の実施例の教示

に限定されない。

【0048】原則的に別のタングステン源ガスを使用できるが、適当な代替候補が多くあるわけではない。一番魅力的な候補はWC1。と考えられるが、これは固体源であるという不便さがある。

【0049】他のメタライゼーションの実施態様では、上層膜はアルミニウム又は銅の代りに金又はタングステンでもよい。(開示障壁層は銅メタライゼーション、金メタライゼーション、アルミニウムメタライゼーション、タングステンメタライゼーションの下での試験は成功している。これらのいずれの場合でも、本障壁材料は結果が良いことが判った)。アルミニウムはフォース・フィル™(ForceFill™)法で付着させる必要は必ずしもなく、CVDでも付着でき、若しくはリフロー(reflowed)される。または(あまり好ましくはないが)プラグ法が使用できる(但し、プラグ法は深いサブミクロン寸法ではあまり魅力的ではない。しかし、プラグ法でも、本発明の方法は上層のメタライゼーションと同じくプラグ接着性と障壁性が改善される。別のメタライゼーションの実施態様では、銅の付着は拡散障壁層を上記に記載の方法で付着させた後に電気メッキで完成させてもよい。この実施態様では、本発明の膜の拡散障壁性は特に価値がある。

【0050】本明細書に記載した本発明の方法で形成した膜はDRAMワード・ラインの用途で有用である。例えば、このような構造体ではWN<sub>2</sub>薄膜は本発明の方法でポリシリコン層上に付着して金属層、典型的にはタングステンを付着するまえに拡散障壁層を形成させることができる。従って、本技術によりポリサイド(ポリシリコン/シリサイド)層をこれまで使用してきた状況でのポリ/金属層(例えばポリシリコン/W<sub>2</sub>N/W積層)の使用が容易となる。このようなポリ/金属層は同等の大きさのポリサイド層よりもシート抵抗は低い。

【0051】更に、本発明の方法で形成した拡散障壁膜はアルミニウムに対する接点障壁として働き、接合スパiking(junction spiking)の防止に有用である。同様に、本拡散障壁膜は金属層、例えば銅、タングステンの接着を促進する。

【0052】本発明の高品質拡散障壁形成法と構造体は銅メタライゼーションには特に有用である。即ち、銅は珪素内での寿命短縮剤である(即ち、珪素中の銅原子は発生/再結合中心を形成し、これはダイオード洩れを増加させ、電子なだれ発生率を増加させる)。しかし、これは銅だけの問題ではなく、本発明は寿命短縮剤である他の金属(例えば、金)にも有用である。

【0053】プラズマ加工、CVD、メタライゼーションの一般的背景は下記刊行物に記載されており、これら刊行物はその改変と実施について当業者の知識を示す一助となる:コバーン、「プラズマ・エッチングと反応性イオンエッチング(1982)」;プラズマ加工技術ハ

ンドブック（ロスナーゲル編）；プラズマエッチング（メーノス、フラム編1989）；プラズマ加工（ジールマン編1982）；シュミット、「VLSI/ULSI用途でのタングステンとタングステン・シリサイドのCVD（1992）」；メタライゼーションと金属・半導体界面（パトラ編1989）；VLSIメタライゼーション：物理と技術（シエナイ編1991）；ムラルカ、「VLSIとULSI用のメタライゼーションと実際（1993）」；集積回路用マルチレベル、メタライゼーションハンドブック（ウィルソン等編1993）；ラオ、「マルチレベル・インターコネクト技術（1993）」；化学蒸着（エム・エル・ヒッチマン編1993）；プラズマ加工に関する電気化学会の半年次学会会報；（これら全ての刊行物は言及することにより本明細書に組み入れる。）。

【0054】以上の説明に関して更に以下の項を開示する。

（1）タングステンと窒素を含む導電性拡散障壁層を製造するための付着法において、（a）半導体デバイスのウェーハを付着温度に加熱する工程と、（b）タングステンと窒素を含む導電性拡散障壁層を、タングステン源成分と、アンモニウム塩前駆物質でない窒素源成分との組合せを含む源泉ガス混合物から上記ウェーハ上に付着させる工程とを含む付着法であって、これにより上記拡散障壁層は下部構造体を保護し、上層のメタライゼーションの接着を容易にする付着法。

（2）窒素源成分がN<sub>2</sub>である、第1項記載の付着法。

（3）付着工程を250℃～400℃の温度で行う、第1項記載の付着法。

（4）付着工程のまえに、プラズマ前処理工程と、上記付着工程の後にプラズマ後処理工程とを更に行う、第1項記載の付着法。

（5）付着工程の後に付着後急速熱焼鈍工程を更に行う、第1項記載の付着法。

（6）タングステン源成分がWF<sub>6</sub>であり、上記源泉ガス混合物が弗素捕集成分をも含む、第1項記載の付着法。

（7）源泉ガス混合物が珪素源成分をも含む、第1項記載の付着法。

（8）源泉ガス混合物は硼素源成分をも含む、第1項記載の付着法。

（9）（a）集積回路構造体の半製品を準備する工程と、（b）プラズマ強化化学蒸着法でタングステン源成分と、アンモニウム塩前駆物質でない窒素源成分との組合せを含む源泉ガス混合物から上記構造体上に拡散障壁層を付着する工程と、（c）上記拡散障壁層上に金属層を形成する工程とを含むメタライゼーションであって、これにより上記拡散障壁層は下部構造体を保護し、上層のメタライゼーションの接着を容易にするメタライゼーション法。

（10）金属層が銅から成る、第9項記載のメタライゼーション法。

（11）窒素源成分がN<sub>2</sub>である、第9項記載のメタライゼーション法。

（12）付着工程を250℃～400℃の温度で行う、第9項記載のメタライゼーション法。

（13）源泉ガス混合物は珪素源成分を更に含む、第9項記載のメタライゼーション法。

（14）源泉ガス混合物は硼素源成分を更に含む、第9項記載の方法。

（15）（a）半導体材料のトランジスターを含む集積回路構造体の半製品を準備する工程と、（b）化学蒸着法でWF<sub>6</sub>、N<sub>2</sub>、弗素捕集剤を含む源泉ガス混合物から上記構造体上に拡散障壁層を付着させる工程と、

（c）上記拡散障壁層上に金属層を形成する工程とを含むメタライゼーション法であって、これにより上記拡散障壁層は下部構造体を保護し、上記メタライゼーションの接着を容易にするメタライゼーション法。

（16）金属層が上記半導体材料中で寿命短縮化剤である少なくとも1つの元素を少なくとも10原子%含む、第15項記載のメタライゼーション法。

（17）弗素捕集剤成分がH<sub>2</sub>である、第15項記載のメタライゼーション法。

（18）付着工程を250℃～400℃の温度で行う、第15項記載の方法。

（19）源泉ガス混合物は珪素源成分を更に含む、第15項記載のメタライゼーション法。

（20）源泉ガス混合物は硼素源成分を更に含む、第15項記載のメタライゼーション法。

（21）プラズマ強化化学蒸着法で、純粋で安定なWN<sub>x</sub>、WSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、及びWB<sub>x</sub>N<sub>y</sub>並びにWSi<sub>x</sub>B<sub>x</sub>N<sub>y</sub>の絶縁保護性薄膜を付着させて膜を製造する、NH<sub>3</sub>を用いない方法であり、窒素源としてアンモニウム塩前駆物質を使用しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】WN<sub>x</sub>膜製造工程図である。

【図2】本発明の方法で付着させた薄膜の特性図である。

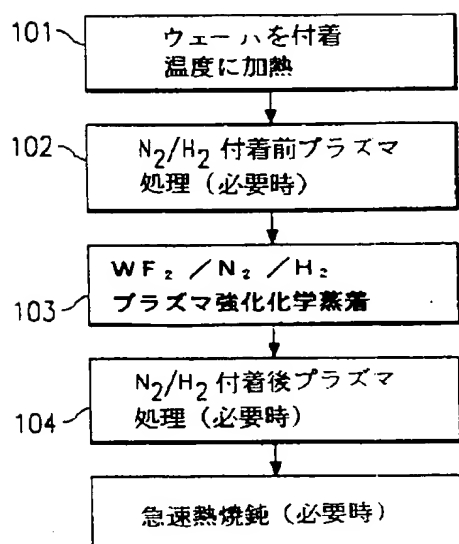
【図3】本発明の方法で付着させた障壁金属を含むパイアス構造体の縦断面図である。

【図4】本発明の方法で付着させた障壁金属膜上での銅メタライゼーションの実際例を示す顕微鏡写真である。

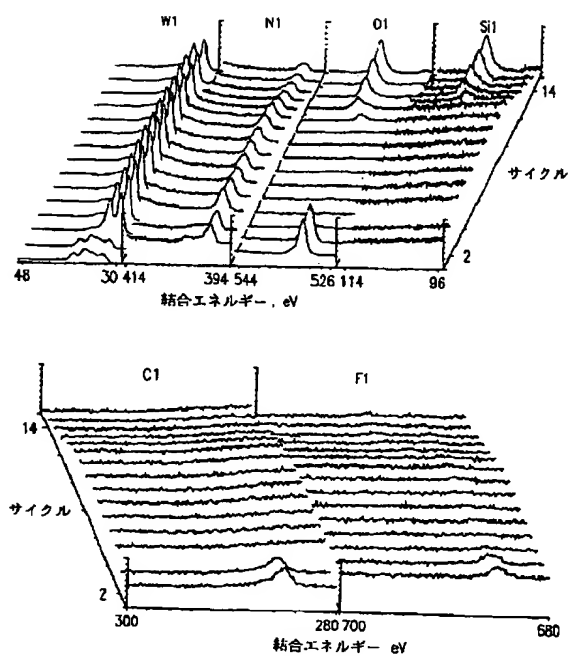
【図5】Aは、本発明の障壁／接着層を用いた2種の異なるメタライゼーション構造体のそれぞれの縦断面図であり、Bは、本発明の障壁／接着層を用いた2種の異なるメタライゼーション構造体のそれぞれの縦断面図である。

【図6】熱処理のシート抵抗への効果を示すグラフである。

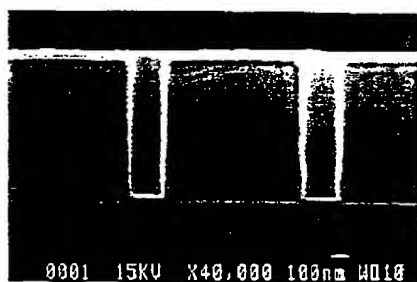
【図1】



【図2】



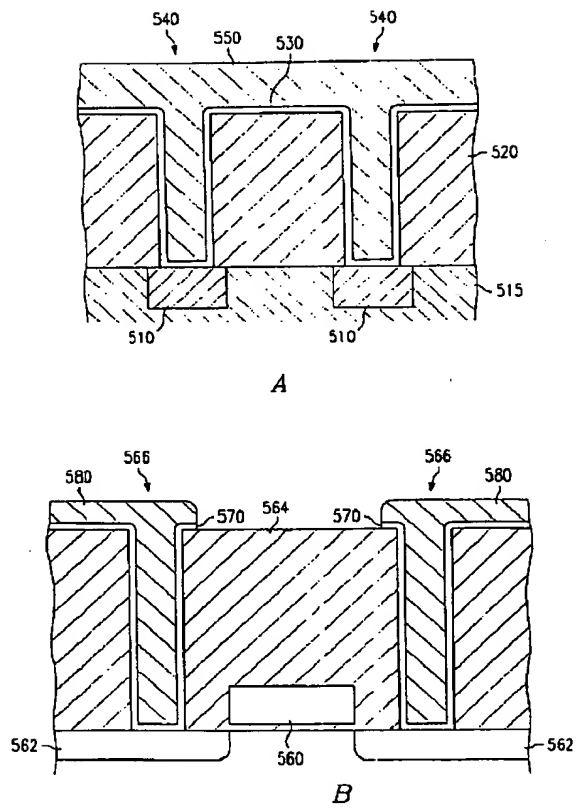
【図3】



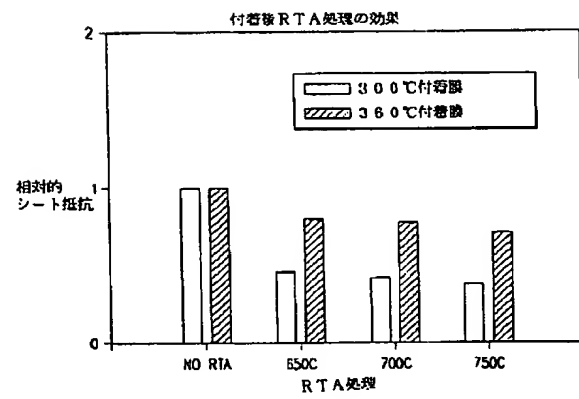
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H01L 21/3205

識別記号

F I  
H01L 21/88

M